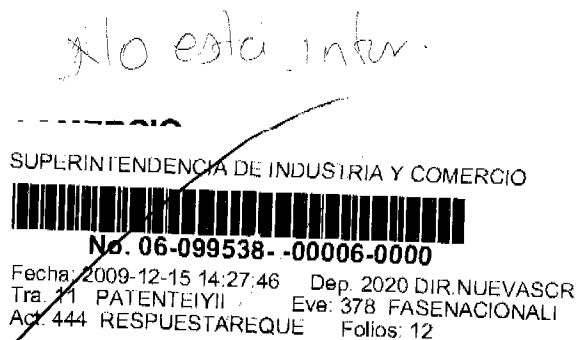


Señora Jefe
DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA
Bogotá, D.C.



Re.: Expediente No. 06 99.538
Fase nacional de Solicitud
de Patente PCT a nombre de
SULPHCO, INC.
Código 02 – 01 - 444

En relación con la solicitud contenida en el expediente de la referencia y, en particular, con el Concepto Técnico No. 3746, contenido en su último oficio proferido dentro del mismo, por medio del presente escrito y dentro del término conferido, me permito manifestarle:

1. Con respecto a la solicitud de patente:
 - 1.1 Con el presente escrito acompaño un nuevo texto de la descripción y las reivindicaciones en el que se han corregido todas las unidades de medida al Sistema Internacional de Unidades, para superar las objeciones sobre la falta de claridad.
 - 1.2 En el capítulo de reivindicaciones se han eliminado las palabras y frases ambiguas, para superar las objeciones sobre la falta de claridad y concisión.
2. Igualmente, acompaño un nuevo capítulo reivindicatorio, respecto del cual se ha efectuado la modificación de la reivindicación 1.
3. Con respecto al documento citado, US 5,110,443, que considera el señor Examinador afectaría el Nivel Inventivo de las reivindicaciones 1-7 y con

base en la modificación introducida, nos permitimos solicitar la reconsideración de la objeción con base en los siguientes comentarios:

- 3.1 La redacción añadida a la reivindicación 1 se ha tomado de la descripción de la solicitud PCT, página 4, párrafo [0010], líneas 25-28 y en la página 5, párrafo [0011], líneas 7-8.
- 3.2 Con la adición a la reivindicación 1, de la inclusión de hidrocarburos alifáticos líquidos $C_{15}-C_{20}$ o éteres dialquílicos, todas las reivindicaciones son patentablemente diferentes de la revelación del documento US 5,110,443.
- 3.3 El documento citado US 5,110,443 exige la inclusión de un agente emulsionante que es un poliéter de cadena larga con un grupo aromático y una cadena de por lo menos cuatro grupos C_2H_5O .
- 3.4 No hay en el documento mencionado US 5,110,443 nada que sugiera el uso de hidrocarburos alifáticos líquidos, ejemplificados por aceite mineral, o de éteres dialquílicos, ejemplificados por el éter dietílico, como estabilizadores de la emulsión.

Consideramos que, con fundamento en los anteriores comentarios y en las reivindicaciones modificadas, se superan las observaciones efectuadas.

Le solicito se sirva agregar este escrito y sus anexos al expediente y conceder el privilegio solicitado.

De Usted Atentamente,

GERMAN CASTILLO GRAU
T.P. No. 2978 del C.S.J.

40 1/2

CONVERSIÓN DE RESIDUOS DE PETRÓLEO EN ACEITES APROVECHABLES CON ULTRASONIDO

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

[0001] La presente invención pertenece al campo del petróleo crudo y sus fracciones, y especialmente las fracciones residuales de petróleo. En particular, la presente invención tiene que ver con procesos de reformación para derivar aceite aprovechable o para aumentar el aceite aprovechable que se puede extraer de residuos de petróleo.

2. Descripción del estado de la técnica

[0002] El petróleo crudo es el recurso natural más abundante y de uso más extendido en el mundo, ya que sirve como fuente de una amplia gama de combustibles para consumo y para uso industrial, así como de sustancias químicas que se pueden usar como materias primas en productos de uso cotidiano en el mundo entero. Los residuos del petróleo (o "residuos") son la fracción pesada que queda después de que los crudos del petróleo son destilados a presión atmosférica o a presión reducida, es decir, el residuo que queda después de haber extraído los componentes de más fácil acceso del petróleo. Los residuos tienen una composición sumamente compleja, que incluye componentes de alto peso molecular, así como aromáticos polinucleares, coque, asfaltenos, resinas, aromáticos de cadena pequeña y saturados. Infortunadamente, la utilidad de los residuos es sumamente limitada. Se ha desarrollado una gran variedad de procesos de conversión con miras a incrementar la utilidad de los residuos o a extraerles productos útiles. Estos procesos incluyen separaciones, conversión térmica, hidroconversión o hidrotratamiento, y desintegración catalítica de fluidos. Sin embargo, los procesos más económicos dan lugar a un subproducto carbonáceo que es todavía más pesado que el residuo inicial incluida la formación adicional de aromáticos polinucleares. Los procesos que involucran el uso de catalizadores también son costosos debido al costo de los catalizadores mismos y el gasto que implica la recuperación y el reciclaje de los catalizadores después del uso. Además, la industria del petróleo está continuamente a la busca de maneras de utilizar los residuos de más baja calidad y menor costo en razón de la continua necesidad de nuevas fuentes de petróleo crudo y la continua presión ejercida por el público en general y los entes reguladores para que se haga uso de estos residuos en lugar de desecharlos. Como

41/2

resultado, la necesidad de procesos que permitan la conversión económica y efectiva de estos residuos en componentes más livianos es permanente.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0003] Se ha descubierto que los combustibles fósiles, las fracciones del petróleo crudo, y en especial los residuos del petróleo se pueden convertir en mezclas de más baja ebullición mediante un proceso que aplica ultrasonido a estos materiales en una emulsión acuosa. Toda la distribución del punto de ebullición de un residuo, que va desde 93 hasta más de 540°C se puede desplazar hacia temperaturas más bajas. A los componentes que tienen puntos de ebullición dentro del intervalo de cerca de 200°C a cerca de 430°C, por ejemplo, se les puede bajar su punto de ebullición en un mínimo de 11°C mediante este proceso. El proceso da lugar a un enriquecimiento del material inicial porque aumenta la cantidad de petróleo aprovechable y de otros productos que se le pueden extraer, y porque se eleva la gravedad API y baja la viscosidad del material. Estos u otros objetos, ventajas, características y versiones de la invención resultarán aparentes a partir de la descripción que se presenta a continuación.

BREVE DESCRIPCION DE LA FIGURA

[0004] La FIG. 1 es una gráfica derivada de una destilación simulada a alta temperatura, de volumen acumulativo destilado frente al punto de ebullición verdadero, para una muestra de petróleo crudo sin tratar y para muestras tratadas de conformidad con la presente invención.

DESCRIPCION DETALLADA Y VERSIONES ESPECIFICAS DE LA INVENCION

[0005] La presente invención es aplicable a cualquier líquido carbonáceo residual derivado del petróleo, carbón, o cualquier otro material que se encuentra en la naturaleza. Los residuos del petróleo y los aceites combustibles basados en residuos, incluidos los combustibles para motonaves y aviones y los combustibles residuales, revisten especial interés. Por ejemplo el combustible No. 6, que también se conoce como combustible "Bunker C", se usa en plantas de generación eléctrica operadas con aceite como principal combustible y también como combustible principal de propulsión combustible en embarcaciones de gran calado en la industria naviera. Los combustibles Nos. 4 y 5 se usan

42
12
5

para la calefacción de edificaciones de gran tamaño como escuelas, edificios de apartamentos y grandes motores marítimos estacionarios. Las fracciones más pesadas son residuos, incluido el residuo al vacío de la destilación fraccionada, que se conoce generalmente como "residuo al vacío" que tiene un punto de ebullición de 565°C y más, que se usa como alimento de las plantas de asfalto y coque. La presente invención es útil para el tratamiento de cualquiera de estos aceites o fracciones para efectos de aumentar la proporción de aceites aprovechables y otros productos del petróleo que se pueden extraer de ellos. Los residuos, como ya se dijo, revisten especial interés.

[0006] Las propiedades de los residuos y otros aceites derivados del petróleo que han sido tratados con ultrasonido de conformidad con la presente invención mejoran en grado significativo con respecto a los mismos materiales antes del tratamiento. Entre estas propiedades que se mejoran se encuentran el punto de ebullición y la gravedad API. Al término "gravedad API" se le da en este contexto el mismo uso que le dan las personas versadas en la tecnología del petróleo y los combustibles derivados del petróleo. En general, el término representa una escala de medición adoptada por el American Petroleum Institute, cuyos valores aumentan conforme disminuyen los valores del peso específico.

[0007] La aplicación de ultrasonido en la práctica de la presente invención se lleva a cabo sobre una emulsión del aceite en un fluido acuoso. El fluido acuoso puede ser agua o cualquier solución acuosa. Las cantidades relativas de fases orgánica y acuosa pueden variar, y aunque la proporción puede afectar la eficiencia del proceso o la facilidad de manejo de los fluidos, las cantidades relativas no son críticas para la presente invención. Sin embargo, en la mayoría de los casos los mejores resultados se alcanzarán cuando el cociente volumétrico de la fase orgánica a la fase acuosa va desde cerca de 8:1 hasta cerca de 1:5, de preferencia desde cerca de 5:1 a cerca de 1:1, y de la mayor preferencia desde cerca de 3:1 hasta cerca de 1:1.

[0008] Se puede incluir un hidroperóxido en la emulsión como aditivo opcional, pero no es fundamental para el éxito de la conversión. Cuando hay un hidroperóxido presente, la cantidad puede variar. En la mayoría de los casos, se obtendrán los mejores resultados con una concentración de hidroperóxido de cerca de 10 ppm a cerca de 100 ppm en peso, y de preferencia desde cerca de 15 ppm hasta cerca de 50 ppm en peso, de la solución acuosa, en especial cuando el hidroperóxido es H_2O_2 . Como alternativa, cuando la cantidad de H_2O_2 se calcula como un componente de las fases orgánica y acuosa combinadas, en general se obtendrán los mejores resultados en la mayoría de los sistemas con una concentración de H_2O_2 dentro del intervalo que va desde cerca de 0,0003% hasta cerca de 0,03% en volumen (como H_2O_2), y de preferencia desde cerca de 0,001% hasta

43 6

cerca de 0,01%, de las fases combinadas. En cuanto a los hidroperóxidos diferentes de H_2O_2 , las concentraciones preferidas serán las de las cantidades molares equivalentes.

[0009] En ciertas versiones de la presente invención se incluye un agente tensoactivo u otro estabilizador de emulsión con el fin de estabilizar la emulsión conforme las fases orgánica y acuosa se están preparando para la exposición al ultrasonido. Ciertas fracciones del petróleo contienen agentes tensoactivos como componentes naturales, y estos agentes pueden servir ellos mismos para estabilizar la emulsión. En otros casos se pueden añadir agentes tensoactivos sintéticos o semisintéticos. Se puede usar cualquiera de entre la amplia gama de materiales conocidos como estabilizadores eficaces de emulsión. Esos materiales se enumeran en diversos textos de consulta como McCutcheon's Volume 1; Emulsifiers & Detergents - 1999 North American Edition, McCutcheon's Division, MC Publishing Co., Glen Rock, New Jersey, USA, y otra bibliografía publicada. Se pueden usar surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos. Las especies catiónicas preferidas son las sales de amonio cuaternario, sales de fosfonio cuaternario y éteres de corona. Algunos ejemplos de las sales de amonio cuaternario son bromuro de tetrabutil amonio, sulfato hidrogenado de tetrabutil amonio, cloruro de tributilmetil amonio, cloruro de benciltrimetil amonio, cloruro de benciltriethyl amonio, cloruro de metiltricaprilil amonio, bromuro de dodeciltrimetil amonio, bromuro de tetraoctil amonio, cloruro de cetiltrimetil amonio e hidróxido de trimetiloctadecil amonio. Los hálidos de amonio cuaternario son útiles en muchos sistemas, y los más preferidos son el bromuro de dodeciltrimetil amonio y el bromuro de tetraoctil amonio.

[0010] También se pueden usar agentes tensoactivos que favorecen la formación de una emulsión entre las fases orgánica y acuosa una vez se hacen pasar los líquidos por una bomba mezcladora común, pero que separan espontáneamente la mezcla del producto en sus fases orgánica y acuosa cuando se les permite decantarse. Una vez asentadas, las fases se pueden separar por decantación u otros procedimientos convencionales de separación de fases. Una clase de agentes tensoactivos que forman fácilmente una emulsión y sin embargo se separan sin esfuerzo son los hidrocarburos alifáticos líquidos C_{15} - C_{20} y mezclas de los mismos, de preferencia aquellos que tienen peso específico de por lo menos cerca de 0,82, y de mayor preferencia cuando menos cerca de 0,85. Algunos ejemplos de mezclas de hidrocarburos que caben dentro de esta descripción y son especialmente convenientes y fácilmente disponibles, son los aceites minerales, de preferencia aceite mineral pesado o extra-pesado. Los términos "aceite mineral," "aceite mineral pesado" y "aceite mineral extra-pesado" son bien conocidos en la técnica y se usan en este contexto con el mismo objeto con que se usan por lo general en la técnica. Estos aceites se consiguen fácilmente

44/20
1/

con los proveedores comerciales de productos químicos en todo el mundo. La cantidad de aceite mineral puede variar, y la óptima puede depender del grado del aceite mineral, la composición del residuo o fracción del petróleo, las cantidades relativas de las fases orgánica y acuosa, y las condiciones de la operación. La selección adecuada será asunto de elección habitual y ajuste del ingeniero sabedor de la materia. En el caso del aceite mineral, en general los mejores y más eficientes resultados se obtendrán usando un cociente de volumen de aceite mineral a fase orgánica que va desde cerca de 0,00003 hasta cerca de 0,003.

[0011] Otro aditivo que se puede usar para formar y estabilizar la emulsión es un éter dialquílico. Los éteres dialquílicos preferidos son los que tienen un punto de ebullición normal de cuando menos 25°C. Se pueden usar tanto los éteres cíclicos como los acíclicos, y de esta suerte se representan por la fórmula R^1OR^2 , en la cual R^1 y R^2 son ya sea grupos alquilo monovalentes separados o combinados en un único grupo alquilo bivalente, en cualquier caso ya sea saturado o insaturado, pero de preferencia saturado. El término “alquilo” se usa en este contexto de modo que incluye grupos alquilo tanto saturados como insaturados. Ya sea que R^1 y R^2 son dos grupos monovalentes separados o un grupo bivalente combinado, el número total de átomos de carbono en R^1 y R^2 va de 3 a 7, de preferencia 3 a 6, y de mayor preferencia de 4 a 6. En una caracterización alternativa, el éter dialquílico es aquel cuyo peso molecular es a lo sumo de cerca de 100. Algunos ejemplos de éteres dialquílicos que serían preferidos en la práctica de la presente invención son éter dietílico, éter metil-terciario-butílico, éter metil-n-propílico, y éter metil isopropílico. El más preferido es el éter dietílico.

[0012] Cuando se usa un éter dialquílico, su cantidad puede variar. En la mayoría de los casos, sin embargo, los mejores resultados se obtendrán con un cociente volumétrico éter a residuo u otro material que se va a tratar que se encuentra dentro del intervalo que va desde cerca de 0,00003 hasta cerca de 0,003, y de preferencia dentro del intervalo que va desde cerca de 0,0001 hasta cerca de 0,001. El éter dialquílico se puede añadir directamente ya sea al residuo o a la fase acuosa, pero también se puede diluir primero en un solvente adecuado con el fin de facilitar la adición del éter a cualquiera de las fases. En un método que se prefiere en el presente, el éter se disuelve primero en queroseno como 1 parte en volumen de éter a 9 partes en volumen de queroseno, y la solución resultante se añade al residuo antes de formar la emulsión.

[0013] Otro componente opcional del sistema es un catalizador metálico. Algunos ejemplos son catalizadores metálicos de transición, de preferencia metales que tienen números atómicos de 21 hasta 29, 39 hasta 47 y 57 hasta 79. En especial, los metales

45

preferidos de este grupo son níquel, plata, tungsteno (y tungstatos) y combinaciones de los mismos. En ciertos sistemas que caen dentro del alcance de la presente invención, son útiles los catalizadores de Fenton (sales ferrosas) y los catalizadores de iones metálicos en general como hierro (II), hierro (III), cobre (I), cobre (II), cromo (III), cromo (VI), molibdeno, y iones de vanadio. De estos, los preferidos son los catalizadores de hierro (II), hierro (III), cobre (II) y tungsteno. En algunos sistemas se prefieren los catalizadores de tipo Fenton, en tanto que en otros se prefieren los tungstatos. Los tungstatos incluyen al ácido túngstico, ácidos túngsticos sustituidos como ácido fosfotúngstico, y tungstatos de metales. Cuando hay un catalizador metálico presente, se usará en una cantidad catalíticamente eficaz, es decir, cualquier cantidad que mejore el progreso de las fracciones por las cuales se enriquecen el residuo o los componentes del petróleo. El catalizador puede estar presente en la forma de partículas, gránulos, pantallas de metal o cualquier otra forma que tenga una gran superficie y pueda ser retenida en la cámara de ultrasonido.

[0014] Otra mejora de la eficiencia de la invención se suele alcanzar al precalentar el residuo, el fluido acuoso, o ambos, antes de formar la emulsión o de exponerla al ultrasonido. El grado de precalentamiento no es crítico y puede variar ampliamente, dependiendo el grado óptimo del material de inicio en particular y del cociente entre las fases acuosa y orgánica. En general, los mejores resultados se obtienen al precalentar hasta una temperatura dentro del intervalo que va desde cerca de 50°C hasta cerca de 100°C. En el caso de los combustibles que tienen una gravedad API de cerca de 20 a cerca de 30, el precalentamiento de preferencia se hace hasta una temperatura que va desde cerca de 50°C hasta cerca de 75°C, en tanto que para los combustibles que tienen una gravedad API de cerca de 8 a cerca de 15, el precalentamiento de preferencia se hace hasta una temperatura que va desde cerca de 85°C hasta cerca de 100°C.

[0015] El ultrasonido consta de ondas de sonido que tienen una frecuencia por encima del intervalo de la audición humana, es decir, por encima de 20 kHz. Se ha generado energía ultrasónica con frecuencias de hasta 10 GHz, pero para los efectos de la presente invención se alcanzan resultados útiles con frecuencias que caen dentro del intervalo que va desde cerca de 30 MHz hasta cerca de 300 MHz, y de preferencia dentro del intervalo que va desde cerca de 1 MHz hasta cerca de 100 MHz. Las ondas ultrasónicas se pueden generar a partir de fuentes mecánicas, eléctricas, electromagnéticas o térmicas. La intensidad de la energía sónica también puede variar ampliamente. Para los efectos de la presente invención, en general se obtendrán los mejores resultados con una intensidad que va desde cerca de 30 vatios/cm² hasta cerca de 300 vatios/cm², o de preferencia desde cerca de 50 vatios/cm² hasta cerca de 100 vatios/cm². La fuente electromagnética usual es un

46 ~~205~~
9

transductor magnetostrictivo que convierte energía magnética en energía ultrasónica mediante la aplicación de un campo magnético alternante fuerte a ciertos metales, aleaciones y ferritas. La fuente eléctrica usual es un transductor piezoeléctrico, que usa cristales únicos naturales o sintéticos (como cuarzo) o cerámicas (como titanato de bario o sarconato de plomo) y aplica una corriente eléctrica alterna a través de caras opuestas del cristal o cerámica para causar una expansión y contracción alternada del cristal o la cerámica en la frecuencia impresa.

El ultrasonido tiene amplias aplicaciones en áreas como la limpieza de componentes electrónicos, la industrias de los automóviles, las aeronaves y los instrumentos de precisión, las mediciones de flujo de sistemas cerrados como los refrigerantes de las plantas nucleares o el flujo sanguíneo en el sistema vascular, pruebas de materiales, torneado, soldadura, electrónica, agricultura, oceanografía e imágenes diagnósticas en medicina. Los diversos métodos de producción y aplicación de la energía ultrasónica y los proveedores comerciales de equipos de ultrasonido, son bien conocidos de las personas versadas en la tecnología del ultrasonido.

[0016] El tiempo de exposición de la emulsión al ultrasonido no es crítico para la práctica o el éxito de la invención, y el tiempo óptimo de exposición varía conforme al material que se está tratando. En general, sin embargo, se podrán obtener resultados eficaces y útiles con un tiempo de exposición relativamente corto. En general se obtendrán los mejores resultados con tiempos de exposición que van desde cerca de 8 segundos hasta cerca de 150 segundos. Para materiales de inicio con gravedades API de cerca de 20 a cerca de 30, el tiempo preferido de exposición va desde cerca de 8 segundos hasta cerca de 20 segundos, en tanto que para combustibles con gravedades API de cerca de 8 a cerca de 15, el tiempo preferido de exposición va desde cerca de 100 segundos hasta cerca de 150 segundos. Después de la exposición al ultrasonido, se prefiere dejar que la emulsión se separe de inmediato en sus fases orgánica y acuosa, con fase orgánica convirtiéndose en material de inicio, recuperable de la fase acuosa por medios convencionales.

[0017] Las mejoras en la eficiencia y la eficacia del proceso se pueden lograr en muchos casos llevando a cabo la exposición al ultrasonido en un proceso continuo en una cámara de ultrasonido de paso, y se pueden lograr mejoras todavía mayores reciclando la fase orgánica en la cámara con un nuevo suministro de agua. El reciclaje se puede repetir un total de tres pasos por la cámara de ultrasonido para obtener resultados aún mejores. Como alternativa, la fase orgánica que emerge de la cámara de ultrasonido se puede someter a una segunda etapa de tratamiento con ultrasonido en una cámara separada, y posiblemente a una tercera etapa de tratamiento con ultrasonido en una tercera cámara, con

47
X
X

un suministro nuevo de agua en cada cámara.

[0018] El ultrasonido suele generar calor, y en ciertas versiones de la presente invención es preferible disipar parte del calor generado a fin de mantener el control sobre la reacción. El calor se puede disipar por medios convencionales, como con el uso de un refrigerante, una camisa o un refrigerante que circula a través de una bobina enfriadora en el interior de la cámara de ultrasonido. El agua a presión atmosférica es un refrigerante eficaz para este proceso. Cuando se logra el enfriamiento sumergiendo la cámara de ultrasonido en un baño refrigerante o usando un refrigerante circulante, el refrigerante puede estar a una temperatura de cerca de 50°C o menos, de preferencia cerca de 20°C o menos, y más preferible aún dentro del intervalo que va desde cerca de -5°C hasta cerca de 20°C. Los métodos o dispositivos apropiados para el enfriamiento serán fácilmente aparentes para la persona medianamente versada en la técnica.

[0019] Las condiciones operativas en general para la práctica de la presente invención pueden variar ampliamente, dependiendo del material que se está tratando y de la modalidad del tratamiento. Por ejemplo, el pH de la emulsión puede fluctuar desde 1 hasta 10, si bien hoy se cree que los mejores resultados se obtienen con un pH dentro del intervalo de 2 a 7. La presión de la emulsión conforme se expone al ultrasonido también puede variar, yendo desde la subatmosférica menor de 34,5 kPa hasta 20,7 kPa, aunque de preferencia menos de 2758 KPa, y más preferible menos de 344,7 kPa, y de la mayor preferencia desde cerca de la presión atmosférica hasta cerca de 344,7 kPa.

[0020] El proceso se puede llevar a cabo ya sea en forma de lotes o en una operación de flujo continuo. Las operaciones de flujo continuo son preferibles. En un sistema que se prefiere en la actualidad, la exposición al ultrasonido tiene lugar en un reactor de tubería horizontal, de 30,5 cm de diámetro y 1,83 m de longitud, si bien un intervalo útil de dimensiones puede ser un diámetro que va de 10,2 a 61 cm y una longitud desde 30,5 cm a 15,24 m, de preferencia desde 183 a 366 cm. El tubo está dividido longitudinalmente en 5 secciones o celdas con paredes verticales perforadas separando las celdas. Una pantalla horizontal en cada celda soporta las partículas del catalizador metálico y las paredes verticales perforadas sirven para retener las partículas en cada celda. Las sondas de ultrasonido penetran por la parte superior del tubo y se extienden hacia el interior del mismo, una sonda en cada celda. Se hace pasar la emulsión a través del tubo y por ende a través de cada celda en sucesión, a una velocidad de alrededor de 4,7 litros por segundo, (2,570 bbl/día). El cociente volumétrico de la fase orgánica a la fase acuosa es de 1:0,5. Una alternativa es un reactor de cámara única de flujo continuo como el que se describe en la solicitud estadounidense de patente co-pendiente No. 10/440,445, presentada el 16 de

48
H
AB

mayo de 2003, titulada "Generador ultrasónico de alto poder y su uso en reacciones químicas" Rudolf W. Gunnerman y Charles J. Richman, inventores. La solicitud No. 10/440,445 se incorpora a la presente mediante referencia.

[0021] El siguiente ejemplo se ofrece para efectos ilustrativos y no con el propósito de de limitar el alcance de la invención.

[0022] Se combinó con agua un petróleo crudo medio árabe que había sido desnatado, es decir, al cual se le habían eliminado los extremos livianos, en un cociente volumétrico de 60:40, con un aditivo compuesto por éter dietílico disuelto en queroseno con un cociente volumétrico de éter/queroseno de 1:10 y una parte por volumen de la mezcla éter/queroseno se añadió a 1000 partes del petróleo crudo. La emulsión resultante se expuso a ultrasonido en un lote de proceso a una frecuencia de 17,5 MHz y con un nivel de poder de 4 Kv durante aproximadamente diez segundos. Entonces se separó la emulsión en sus fases orgánica y acuosa

[0023] Tanto el petróleo producido como el petróleo previo al tratamiento se analizaron mediante una destilación simulada a alta temperatura (HTSD), una técnica de cromatografía de gas que se conoce en la técnica y que ha sido descrita por Villalanti, D.C., et al., en "High Temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization", Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers, R.A., ed, pp. 6726-6741 (John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000), y el Método ASTM D5236095, "Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potsill Mixtures)", "Annual Book of ASTM Standards, vol. 05.03, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1998. Este análisis se lleva a cabo en una columna de cromatografía con una fase estacionaria coplanar, calibrando los tiempos de elución del hidrocarburo al equivalente atmosférico del punto de ebullición de una cera de poliolefina hidrogenada POLYWAX 665 y cubriendo un intervalo de ebullición de 36-750°C que cubre los n-alcanos con longitudes de cadena de C₅-C₁₂₀.

[0024] Los resultados, expresados como gráficas de volumen acumulativo destilado por ciento frente al punto de ebullición verdadero en grados Fahrenheit, se muestran en la FIG. 1, en la cual el material de inicio se representa con cuadrados, y dos pruebas del material tratado representan con rombos y triángulos, respectivamente. En la gráfica se ve claramente que el análisis del material tratado fue reproducible, y que la distribución del punto de ebullición del material se desplazó hacia abajo a lo largo de toda la curva, con un desplazamiento máximo de 1,667°C a -1,1°C en el intervalo del punto de ebullición de aproximadamente 204,4°C a 315,5°C.

49
12
19**LO QUE SE REIVINDICA ES**

1. Un proceso para tratar un residuo de petróleo dirigido a convertir componentes del mencionado residuo que tienen temperaturas de ebullición que oscilan entre 204,4°C y 426,6°C antes del tratamiento en productos que tienen puntos de ebullición más bajos en por lo menos -6,67°C, el cual método comprende:
 - (a) combinar el mencionado residuo de petróleo con un líquido acuoso y un aditivo seleccionado de entre el grupo compuesto por hidrocarburos alifáticos C₁₅-C₂₀ líquidos y éteres dialquílicos para formar una emulsión,
 - (b) exponer la mencionada emulsión a ultrasonido,
 - (c) recuperar una fase orgánica de la mencionada emulsión después de la mencionada exposición.
2. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (a) comprende combinar el mencionado residuo de petróleo con el mencionado líquido acuoso en un cociente volumétrico de (residuo de petróleo): (líquido acuoso) que va desde 8:1 hasta 1:5.
3. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (a) comprende combinar el mencionado residuo de petróleo con el mencionado líquido acuoso en un cociente volumétrico de (residuo de petróleo): (líquido acuoso) que va desde 5:1 hasta 1:1.
4. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (a) comprende combinar el mencionado residuo de petróleo con el mencionado líquido acuoso en un cociente volumétrico de (residuo de petróleo): (líquido acuoso) que va desde 3:1 hasta 1:1.
5. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (b) se lleva a cabo a una frecuencia que oscila desde 30 kHz hasta 300 MHz.
6. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (b) se lleva a cabo a una frecuencia que oscila desde 1 MHz hasta 100 MHz.
7. El proceso de la reivindicación 1 en donde la etapa (b) se lleva a cabo a un tiempo de exposición que va desde 8 segundos hasta 150 segundos.

**SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES**

Radicación No. 06-99538
Clasificación Internacional (IPC): C 10 G 15/00
Concepto Técnico No. 790

Patente de Invención ☒ Patente de Modelo de Utilidad ☐
 Vía Nacional ☐
 Vía PCT (fase nacional) ☒ Cap. I ☐ Cap. II ☒

No. Sol. Internacional PCT/US2005/005408
Fecha de Presentación Internal. 18 de febrero de 2005

Como resultado del examen definitivo, realizado con fundamento en el artículo 48 de la Decisión 486 de la Comisión de la Comunidad Andina, se le comunica:

1. Documentos estudiados

- 1.1. Descripción: Folios: 7 a 16 tal como se radicó inicialmente
 Folios 40 a 48 tal como se modificó en fecha 15 de diciembre de 2009
- 1.2. Reivindicaciones: Folio 17 tal como se radicó inicialmente
 Folio 49 tal como se modificó en fecha 15 de diciembre de 2009
- 1.3. Dibujos: Folios 18 tal como se radicó inicialmente
- 1.4. Prioridad:
 Fecha 17 de marzo de 2004
 País Estados Unidos
 Número 10/803802

1.5. Argumentos del solicitante Folios: 38 y 39

2. Modificaciones (artículo 34 D.486 y art. 22 Tratado PCT)

Se aceptan las modificaciones realizadas por el solicitante toda vez que no amplían el objeto inicial de la solicitud.

3. Análisis de la Prioridad

Se aceptan las prioridades relacionadas, toda vez que corresponden a la misma materia de la solicitud en estudio

51

4. Objeto de la invención

- Título de la solicitud (folio 1)
Conversión de residuos de petróleo en aceites aprovechables con ultrasonido
- Las reivindicaciones 1 a 7 de la solicitud en estudio se refieren a

un proceso para tratar un residuo de petróleo dirigido a convertir componentes del mencionado residuo que tienen temperaturas de ebullición que oscilan entre cerca de 400°F (204,4°C) y cerca de 800°F (426,6°C) antes del tratamiento en productos que tienen puntos de ebullición más bajos en por lo menos 20°F(-6,67°C sic), el cual método comprende:

(a) combinar el mencionado residuo de petróleo con un líquido acuoso y un aditivo seleccionado de entre el grupo compuesto por hidrocarburos alifáticos C₁₅ -C₂₀ líquidos y éteres dialquílicos para formar una emulsión,

(b) exponer la mencionada emulsión a ultrasonido,

(c) recuperar una fase orgánica de la mencionada emulsión después de la mencionada exposición.

- El anterior procedimiento busca *optimizar la transformación de residuos de procesos de tratamiento de petróleo en componentes más útiles*
- La Clasificación Internacional de Patentes (IPC) para esta solicitud es C10G15/00.

5. De la solicitud de Patente (según el caso)

5.1. Reivindicaciones (artículo 30 D 486)

El capítulo reivindicatorio de la solicitud en estudio presenta los siguientes defectos:

- *Al realizar la conversión de unidades, el solicitante de forma correcta emplea la ecuación conocida para reemplazar las temperaturas de 400°F y 800 °F en 204.4°C y 426.67°C; sin embargo, de forma equivocada emplea la misma ecuación para modificar un diferencial de temperatura lo que da un valor totalmente equivocado (-6.67°C) e ilógico. Lo correcto es que para diferenciales de temperatura se debe dividir el intervalo de temperatura en Fahrenheit por 1,8 para obtener el intervalo de temperatura en grados Celsius. Lo anterior conlleva que el intervalo de 20°F corresponde a 11.11°C (valor coherente) y no -6.67°C (totalmente ilógico). Se entenderá entonces que donde dice -6.67°C deberá decir 11.11°C*

6. Determinación del Estado de la Técnica

- La fecha que se ha tenido en cuenta para determinar el estado de la técnica es 17 de marzo de 2004
- Teniendo en cuenta la fecha indicada se realizó la búsqueda en el estado de la técnica de documentos relacionados con la solicitud encontrándose los siguientes documentos más relevantes:

Nº	Documento	Título	Fecha de publicación*
D1	US5110443	Converting heavy hydrocarbons into lighter hydrocarbons using ultrasonic reactor	05.05.1992

52

7. Análisis de patentabilidad (artículo 14 D486)

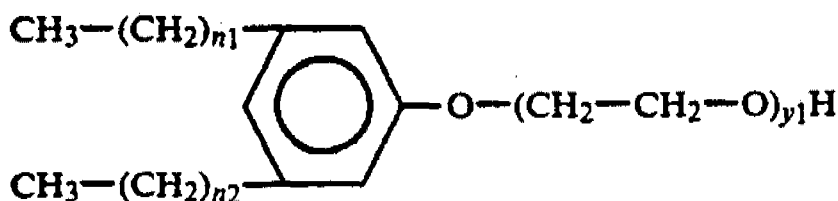
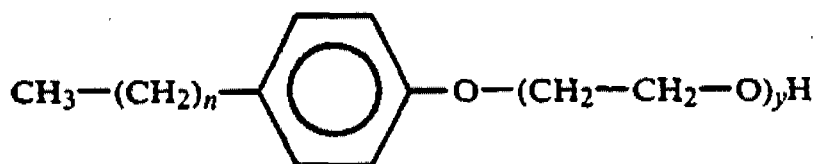
Nivel inventivo (artículo 18 D486)

El solicitante pretende que se le proteja un método para tratar un residuo de petróleo, donde el método comprende:

- (a) combinar el mencionado residuo de petróleo con un líquido acuoso y un aditivo seleccionado de entre el grupo compuesto por hidrocarburos alifáticos $C_{15} - C_{20}$ líquidos y éteres dialquílicos para formar una emulsión,
- (b) exponer la mencionada emulsión a ultrasonido,
- (c) recuperar una fase orgánica de la mencionada emulsión después de la mencionada exposición.

La anterioridad D1, relaciona un proceso que comprende:

- Formar una emulsión de agua en aceite estable, mezclando el compuesto de petróleo con un emulsificante donde este puede ser uno de los siguientes compuestos o mezclas de los dos, junto con otros probables emulsificantes



- Exponer la mezcla a ultrasonido
- Obtener los hidrocarburos más ligeros.

De acuerdo a lo establecido por el método Graham Deere, la evaluación del nivel inventivo puede llevarse a cabo bajo las siguientes etapas:

- Determinación del estado de la técnica.
- Determinar la capacidad y alcance inventivo del técnico medio en la materia.
- Identificar las diferencias entre la invención reivindicada y el estado de la técnica.
- Valorar la obviedad de esas diferencias en función de una serie de indicios y consideraciones secundarias

El primer punto, la determinación del estado de la técnica, ya ha sido desarrollado y comunicado al solicitante. Corresponde al documento D1 US5110443.

Para el segundo punto, el proceso 174-IP-2005 del Tribunal Andino establece que "...el experto medio deberá poseer experiencia y contar con un saber general en la materia y con una serie de conocimientos en el campo específico de la invención"; en este caso el experto medio puede ser un ingeniero químico con formación y experiencia en procesos de hidrocarburos.

Para el tercer punto se deben establecer las diferencias entre la solicitud evaluada y los antecedentes hallados:

El solicitante, buscando evadir la afectación de los requisitos de patentabilidad, introduce en la reivindicación principal los emulsificantes seleccionados de hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} líquidos y éteres dialquílicos. Esta es la única diferencia que se encuentra entre los dos documentos y que el solicitante reitera en su argumentación.

Como cuarto punto se debe evaluar la obviedad o no de las diferencias planteadas.

El solicitante en el párrafo 9 relaciona que para su solicitud "se puede usar cualquiera de entre la amplia gama de materiales conocidos como estabilizadores eficaces de emulsión... Se pueden usar surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos..." es decir, cualquier surfactante.

Si bien el solicitante enumera hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} líquidos y éteres dialquílicos dentro del largo listado de posibles emulsificantes, ningún ejemplo u otra referencia hace del porque sería la característica distintiva de su solicitud. Aún más. NO puede ser distintiva en la medida que el solicitante afirma que cualquier emulsificante sirve y estos son solo ejemplos de los que se podrían usar.

Ahora bien, nótese que en la anterioridad a pesar que en el resumen de la invención habla de dos tipos de compuestos que deben estar presentes en la composición emulsificante, en la columna 18 se habla que el(los) agente(s) emulsificante(s) de su solicitud puede(n) ser cualquiera que combinado con agua sea capaz de estabilizar su emulsión en un rango de 100-200°F (37.78°C-93.33°C) y donde pueden ser cualquiera de aniónico, catiónico, no iónicos o anfotéricos... es decir, cualquiera.

Aún más, nótese que el solicitante relaciona compuestos líquidos que se consideran aceites minerales (hidrocarburos alifáticos C_{15} - C_{20} líquidos) y en la columna 18 de la anterioridad se habla que pueden usarse diverso tipos de aceites vegetales. Aunque no se trata de los mismos aceites, sus propiedades son demasiado parecidas.

De lo anterior, se tiene que las diferencias entre los dos documentos son irrelevantes para un técnico que entienda del arte y que el solicitante colocó las restricciones relacionadas solamente para evadir la afectación por novedad.

8. Respuesta a los argumentos del solicitante:

El solicitante señala que dado que el documento US 5110443 afectaría el Nivel Inventivo, entonces incorpora hidrocarburos alifáticos líquidos C_{15} - C_{20} o éteres dialquílicos a la reivindicación 1 para diferenciarlo del antecedente citado. Según el solicitante no hay nada que sugiera en la anterioridad el uso de hidrocarburos alifáticos líquidos.

Además, afirma el solicitante, la anterioridad exige la inclusión de un agente emulsionante de poliéster de cadena larga con un grupo aromático y una cadena de por lo menos cuatro grupos C_2H_5O

Al respecto esta oficina conceptúa lo siguiente:

El solicitante en el párrafo 9 relaciona que para su solicitud "se puede usar cualquiera de entre la amplia gama de materiales conocidos como estabilizadores eficaces de emulsión... Se pueden usar surfactantes catiónicos, aniónicos y no iónicos..." es decir, cualquier surfactante.

Si bien el solicitante enumera hidrocarburos alifáticos $C_{15} - C_{20}$ líquidos y éteres dialquílicos dentro del largo listado de posibles emulsificantes, ningún ejemplo u otra referencia hace del porqué sería la característica distintiva de su solicitud. Aún más. NO puede ser distintiva en la medida que el solicitante afirma que cualquier emulsificante sirve y estos son solo ejemplos de los que se podrían usar.

Ahora bien, nótese que en la anterioridad a pesar que en el resumen de la invención habla de dos tipos de compuestos que deben estar presentes en la composición emulsificante, en la columna 18 se habla que el(los) agente(s) emulsificante(s) de su solicitud puede(n) ser cualquiera que combinado con agua sea capaz de estabilizar su emulsión en un rango de $100-200^{\circ}F$ ($37.78^{\circ}C-93.33^{\circ}C$) y donde pueden ser cualquiera de aniónico, catiónico, no iónicos o anfotéricos... es decir, cualquiera.

Por consiguiente, la anterioridad sí sugiere el uso de hidrocarburos alifáticos líquidos (ver columna 2 y siguientes). También puede decirse que la anterioridad NO exige la inclusión de un agente emulsionante de poliéster de cadena larga con un grupo aromático y una cadena de por lo menos cuatro grupos C_2H_5O sino que sugiere también los componentes señalados en las presentes reivindicaciones.

9. Conclusión:

En consecuencia y por todo lo expuesto anteriormente, se recomienda **Negar** las reivindicaciones: 1 a 7 folio 49

Bogotá, D.C., 8 de febrero de 2010

202003



US005110443A

United States Patent [19]

Gregoli et al.

[11] Patent Number: 5,110,443

[45] Date of Patent: May 5, 1992

[54] CONVERTING HEAVY HYDROCARBONS INTO LIGHTER HYDROCARBONS USING ULTRASONIC REACTOR

[75] Inventors: Armand A. Gregoli, Tulsa, Okla.; Andrew M. Olah, Spencer, Ohio; John A. Hamshar, Owasso; Daniel P. Rimmer, Broken Arrow, both of Okla.

[73] Assignee: Canadian Occidental Petroleum Ltd., Calgary, Canada

[21] Appl. No.: 340,169

[22] Filed: Apr. 18, 1989

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 311,133, Feb. 14, 1989, abandoned, which is a continuation-in-part of Ser. No. 218,840, Jul. 14, 1988, Pat. No. 5,000,872, which is a continuation-in-part of Ser. No. 114,204, Oct. 27, 1987, Pat. No. 4,978,365, which is a continuation-in-part of Ser. No. 934,683, Nov. 24, 1986, Pat. No. 4,725,287.

[51] Int. Cl.⁵ C10G 15/08

[52] U.S. Cl. 208/46; 44/301; 137/13; 204/157.42; 252/312; 252/314; 252/330; 252/348

[58] Field of Search 252/312, 314, 330, 348; 264/41; 44/51, 301; 204/157.42; 208/106, 125, 46; 137/13

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,119,350	5/1938	Pier et al.	208/125
3,497,005	2/1970	Pelopsky et al.	208/106 X
4,618,348	10/1986	Hayes et al.	44/51
4,646,771	3/1987	Prasad et al.	137/13
4,666,457	5/1987	Hayes et al.	44/51
4,725,287	2/1988	Gregoli et al.	44/51

OTHER PUBLICATIONS

Berkman et al.: *Emulsions and Foams*, Reinhold Publishing Corp., New York (1941), pp. 281, 282 and 285-293.Primary Examiner—Richard D. Lovering
Attorney, Agent, or Firm—John Wade Carpenter

[57] ABSTRACT

A process for converting heavy hydrocarbons into lighter hydrocarbons. The process comprises forming an oil-in-aqueous phase emulsion and feeding the formed emulsion into an ultrasonic reactor wherein heavy hydrocarbons are converted into lighter hydrocarbons.

18 Claims, 10 Drawing Sheets

CONVERTING HEAVY HYDROCARBONS INTO LIGHTER HYDROCARBONS USING ULTRASONIC REACTOR

This is a continuation application of copending application entitled "A Process for Preparing a Coal-in-Aqueous Phase Mixture" having Ser. No. 311,133, filed Feb. 14, 1989 and now abandoned, a continuation-in-part application of copending application entitled "Surfactant Requirements for the Low-Shear Formation of Water Continuous Emulsions from Heavy Crude Oil" having Ser. No. 218,840, filed Jul. 14, 1988, now U.S. Pat. No. 5,000,872, which in turn is a continuation-in-part application of copending application entitled "Preparation of Improved Stable Crude Oil Transport Emulsions" having Serial No. 114,204, filed Oct. 27, 1987, now U.S. Pat. No. 4,978,365, which in turn is a continuation-in-part application of application Ser. No. 934,683, filed Nov. 24, 1986, now U.S. Pat. No. 4,725,287.

FIELD OF THE INVENTION

This invention is related to the production of oil-in-water emulsion(s). More specifically, this invention provides a process for the production of oil-in-water emulsion(s), especially for pipeline transmission.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The formulation of pipeline-transportable crude oil-in-water emulsion can not generally be formulated by combining emulsifying agent(s) directly with produced hydrocarbon crude, and subsequently agitating with a dynamic mixer the mixture of produced hydrocarbon crude and emulsifying agent(s). The emulsifying agent(s) is not soluble in oil and is only soluble in an aqueous solution. By contacting directly the produced hydrocarbon crude with the emulsifying agent(s) without premixing the emulsifying agent(s) with water, brine, or the like, diffusion of the emulsifying agent(s) through the produced hydrocarbon crude to the oil-water interface is slow; and with some produced hydrocarbon crudes, such as Athabasca bitumen from the Athabasca tar sands in the province of Alberta, Canada, oil-in-water emulsion(s) can not be formulated. Also, through the use of a dynamic mixer, such as the rotor-stator mixer, not every produced hydrocarbon crude can be emulsified into a water continuous emulsion, even with premixing the emulsifying agent(s) with water prior to combining with produced hydrocarbon crude. A high shear field cannot be obtained with a dynamic mixer unless the mixture of produced hydrocarbon crude and emulsifying agent(s) (including any water solvent) makes numerous passes through the dynamic mixer. Transport oil-in-water emulsion(s) is shear-sensitive, and a dynamic mixer tends to cause either an overshear-damaged product or less than a perfectly mixed product, depending on the mixing severity employed with the dynamic mixer.

Large storage tanks and/or mixing tanks are generally required when utilizing dynamic mixers. If a dynamic mixer is separate from the storage tank, mixtures to be emulsified have to be recirculated from the storage tank, through the mixer, and back into the storage tank. The degree of mixing achieved by dynamic mixers depends on the mixing speed, impeller design, impeller position, length of mixing time, tank volume, tank geometry, etc. Dynamic mixers are prone to producing a

5,110,443

1

2

large quantity of oil droplets having a diameter of less than 10 micron, which is detrimental to the transport of oil-in-water emulsion(s) as such small oil droplet increase the viscosity of the oil-in-water emulsion(s), and can cause the oil-in-water emulsion(s) to invert from a water continuous emulsion into an oil continuous emulsion, with an attendant increase in viscosity. Dynamic mixers are also susceptible to high maintenance expense because of their use of high-speed rotating devices.

What is needed and what has been invented by us is a process for the preparation of stable water-continuous crude oil, or other hydrocarbon, transport emulsions, and which can generally form an emulsion having a water-continuous phase of any produced hydrocarbon crude, especially Athabasca bitumen (e.g. Syncrude bitumen) from the Athabasca tar sands in the province of Alberta, Canada.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is therefore an object of this invention to provide a process for the preparation of a stable oil-in-water emulsion(s).

It is another object of this invention to provide a process for the preparation of a stable oil-in-water emulsion(s) with the use of a static mixer.

It is yet another object of this invention to provide a process for the preparation of a stable oil-in-water emulsion(s) that is pipeline-transportable.

Still other objects will be apparent to those skilled in the art from the following description of this invention.

The foregoing objects are achieved according to the practice of this invention. Broadly, this invention comprises a process for the production of an oil-in-water emulsion that are particularly useful for pipeline transmission. The process comprises mixing a hydrocarbon with an emulsifying composition(s) which comprises water and an emulsifying agent(s) to produce an oil-in-water emulsion when the temperature of the mixture of hydrocarbon and emulsifying composition(s) is from about 100° F. to about 200° F. The amount of the emulsifying composition(s) that is mixed with the hydrocarbon is sufficient to form an oil-in-water emulsion having a selected water content of from about 15 percent to about 60 percent by weight water and a viscosity sufficiently low for pipeline transmission. The process additionally comprises shearing and mixing statically the mixture of hydrocarbon and emulsifying composition(s) when the mixture is at a temperature of from about 100° F. to about 200° F. to form an oil-in-water emulsion.

The hydrocarbon may be any hydrocarbon or hydrocarbon crude, or any fractionated or extracted part(s) thereof, that has a gravity of from about -6 degree API to about 23 degree API, preferably from about 5 degree API to about 15 degree API, and with which it is desired to formulate an oil-in-water emulsion(s) for any use, especially in order to facilitate the transmission or transportation of the hydrocarbon or hydrocarbon crude, or any fractionated or extracted part(s) thereof, through a pipeline, or the like. The hydrocarbon may be any of those hydrocarbons that have been typically termed atmospheric bottoms, vacuum bottoms, vacuum residuals, deasphalter bottoms, etc. Thus, whenever "hydrocarbon" and/or "hydrocarbon crude" is referred to herein, "hydrocarbon" and/or "hydrocarbon crude" is to be construed to mean any hydrocarbon or hydrocarbon crude, or any fractionated or extracted part(s) thereof, which is capable of forming with the emulsifying composition(s) of this invention, a stable

55

45

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

Referring in detail now to the drawings, and initially more particularly to FIG. 1, a stream of hydrocarbon crude is produced from a source and is transported into a crude oil tank 10 through a conduit 12. A valve 14 within the conduit 12 controls the flow of the crude through the same. The hydrocarbon crude may be any hydrocarbon and/or hydrocarbon crude, or any fractionated or extracted part(s) thereof, that preferably has a gravity of from about -6 degree API to about 23 degree API.

The source of the produced hydrocarbon crude may be any source wherefrom a hydrocarbon crude may be obtained, produced, or the like. The source may be one or more producing wells in fluid communication with a subterranean oil reservoir. The producing well(s) may be under thermal recovery conditions, or the producing well(s) may be in a heavy oil field where the hydrocarbon crude or oil is being produced from a reservoir having a strong water-drive. Generally, hydrocarbon crude produced from producing well(s) under a strong water-drive include high water-cuts, and appropriate artificial lift systems (e.g. submersible electrical pumps) are employed to assist the flow of the hydrocarbon crude because of its high water content. As will be discussed in greater detail hereinafter, this invention is particularly suitable for when the source of the produced hydrocarbon crude is from the Athabasca tar sands in the province of Alberta, Canada. Hydrocarbon crude from this source has generally been termed "Athabasca bitumen". No matter what the source is for the stream of produced hydrocarbon crude, the crude may essentially contain no water, or it may include water in various forms. The produced crude may also include some associated gas. For the purposes of the present invention, it will be assumed that the stream of produced hydrocarbon crude has a low gas/oil ratio (i.e. less than about 10% by wt. of C₁-C₅).

Any water present in the stream of produced hydrocarbon crude can be classified into two categories: "bound" water and "free" water. "Bound" water is that water which is locked up as water-in-oil emulsion(s) that may be contained in the produced hydrocarbon crude. Separating "bound" water from the produced hydrocarbon crude typically requires applying the appropriate combination of heat, mixing and chemical additive(s). "Free" water is that water which is relatively loosely held up by the produced hydrocarbon crude and can be removed by merely heating the produced hydrocarbon crude to an appropriate temperature or providing sufficient residence time in tankage. The quantity of "free" water which can be removed will depend upon the temperature to which the stream of produced hydrocarbon crude is heated.

In the event that the stream of produced hydrocarbon crude contains a substantial amount of water-in-oil emulsion(s) and/or "free" water and/or associated gas, the crude may be fed into a "free" water knock-out unit (FWKO) 16 through a conduit 18 that includes a valve 20 to regulate and control the flow of the crude. To accomplish this change in direction of flow of the produced hydrocarbon crude, valve 20 in conduit 18 is opened, and valve 14 in conduit 12 is closed. The FWKO 16 is an optional piece of equipment and is not mandatory with respect to this invention, especially when Athabasca bitumen is being processed to formu-

late an oil-in-water emulsion for pipeline transportation. Athabasca bitumen contains essentially no associated gases and no water in any form, such as "free" water and/or water-in-oil emulsion(s) wherein the contained water is "bound" water.

To accomplish the purposes of this invention, the stream of produced hydrocarbon crude may by-pass the FWKO 16, even if one produced crude contains water-in-oil emulsion(s) and/or "free" water and/or associated gas. The stream of produced hydrocarbon crude can contain an oil/water mixture in any proportion. Pipeline-transportable oil-in-water emulsion(s) may be formulated in accordance with the principles of this invention by directly converting, changing or altering, or the like, a substantial part of a stream of produced hydrocarbon crude of water-in-oil emulsion(s), with or without "free" water and with or without associated gases, into pipeline-transportable oil-in-water emulsion(s). However, to facilitate the formulation of such pipeline-transportable oil-in-water emulsion(s), there may be occasions where it is desirable to use the FWKO 16, such as when the produced hydrocarbon crude contains extremely high cuts of "free" water and/or associated gases.

The FWKO 16 may be operated under pressure and has a heating unit 22 in it which allows the stream of produced hydrocarbon crude to be heated to any pre-set temperature within the unit design constraints in order to assist in removal of "free" water and/or associated gas. In some instances the stream of produced hydrocarbon crude enters the FWKO 16 at a high enough temperature so that the heating unit 22 does not have to be energized. In the FWKO 16, depending on the temperature, a portion or substantially all of the "free" water will be removed from the stream of produced hydrocarbon crude, and can be drained and/or transmitted from the FWKO 16 through a conduit 24 to a water tank 26, which is also in communication with a source of water, brine, or aqueous phase, or the like, through a conduit 28. This water, brine, or the like, provides the aqueous phase with which the emulsifying agent(s) of this invention can be mixed to produce the emulsifying composition(s) of this invention. Any associated gases co-produced with the produced hydrocarbon crude generally should separate from the stream of produced hydrocarbon crude in the FWKO 16 and vent through a conduit 30 which includes a valve 32. The separated associated gases may be transmitted for further use, or otherwise disposed.

The effluent from the FWKO 16 may be essentially a mixture of water-in-oil emulsion(s) and residual "free" water, if any. The effluent exits the FWKO 16 through a conduit 34 which is in communication with the conduit 12, as illustrated in FIG. 1. Conduit 34 contains a valve 36 which controls and regulates the flow of the effluent from the FWKO 16 through conduit 34 and into conduit 12 where it is transported into the crude oil tank 10. It should be re-emphasized that the stream of produced hydrocarbon crude may be essentially void of any of the various forms of water and/or gases, and may not and does not have to include any water-in-oil emulsion(s) and/or "free" water and/or associated gas for the features of this invention to produce or formulate a pipeline-transportable oil-in-water emulsion(s) by directly converting, changing, or altering the stream of produced hydrocarbon crude. The emulsifying composition(s) of this invention in combination with other features, will generally produce pipeline-transportable

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a schematic flow diagram of an embodiment of the process for the preparation of stable oil-in-water emulsion(s);

FIG. 2 is a schematic flow diagram illustrating a pair of static mixing devices in parallel;

FIG. 3 is a schematic flow diagram disclosing a pump and a static mixing device for producing or reproducing a multimodal oil-in-water emulsion(s);

FIG. 4 is a partially cut-away perspective view of one embodiment of the static mixing device for the present invention;

FIG. 5 is a perspective view of one baffle element for the static mixing device of FIG. 4;

FIG. 6 is a perspective view of another baffle element for the static mixing device of FIG. 4;

FIG. 7 is a cut-away plan view of the static mixing device of FIG. 4;

FIG. 8 is a partially cut-away perspective view of another embodiment of the static mixing device for the present invention;

FIG. 9 is a partial perspective view of three interconnected baffle elements for the static mixing device of FIG. 8;

FIG. 10 is a partial perspective view of a baffle element for the static mixing device of FIG. 8 with the direction of the arrows representing back-mixing action for the mixture of produced hydrocarbon crude and emulsifying composition(s);

FIG. 11 is a partial perspective view of the baffle element for the static mixing device of FIG. 8 with the direction of the arrows representing a splitting action for the mixture of produced hydrocarbon crude and emulsifying composition(s);

FIG. 12 is a partial perspective view of the baffle element for the static mixing device of FIG. 8 with the direction of the arrows representing cross-current mixing action for the mixture of produced hydrocarbon crude and emulsifying composition(s);

FIG. 13 is a partial perspective view of another embodiment of an end of the baffle element for the static mixing device of FIG. 8;

FIG. 14 is a partially cut-away perspective view of yet another embodiment of the static mixing device for the present invention; and

FIG. 15 is a top plan view of one of the baffle elements for the static mixing device of FIG. 13.

FIG. 16 is an elevational view of an embodiment of an apparatus for forming a downhole oil-in-aqueous phase emulsion;

FIG. 17 is a partial enlarged elevational view of the apparatus of FIG. 16;

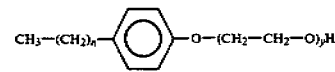
FIG. 18 is an elevational view of an embodiment of an apparatus which continuously injects an emulsifying composition downhole to form a downhole oil-in-aqueous phase emulsion;

FIG. 19 is an elevational view of an embodiment of an apparatus which batch injects an emulsifying composition downhole to form a downhole oil-in-aqueous phase emulsion; and

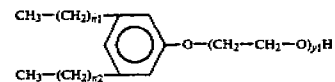
FIG. 20 is an elevational view of another embodiment of the apparatus of FIGS. 18 and 19 for forming downhole an oil-in-aqueous phase emulsion.

oil-in-water emulsion. The formed oil-in-water emulsion may be employed for any suitable use including, but not limited to, burning in a boiler (or burner), transporting through a pipeline, etc.

The emulsifying composition(s) of this invention comprises an emulsifying agent selected from the compounds having the general formula:



where n is from about 7 to about 20 and y is from about 4 to about 1000; or



where n₁ is from about 7 to about 18, n₂ is from about 7 to about 18, and y₁ is from about 4 to about 1000. In compound(s) (1) and/or compound(s) (2), each of y and y₁ is an integer that represents the average number of ethylene oxide units or segments in the emulsifying agent(s) which is the mean of a normal Gaussian distribution curve. The hexagon with a circle in the center in compound(s) (1) and/or compound(s) (2), and throughout this specification and in the claims, represents a benzene ring.

A mixture of compound(s) (1) and compound(s) (2) may be employed. Depending on the particular emulsifying agent(s), the concentration of the emulsifying agent(s) employed may range from about 25 to about 15,000 ppm by weight of the hydrocarbon. The amount of the emulsifying agent(s) employed is preferably just sufficient to stabilize an oil-in-water emulsion or an oil-in-aqueous phase emulsion at a 15% by wt. to about 60% by wt. water-content or aqueous phase content.

The formulated oil-in-water emulsion(s) of this invention can be transported through a pipeline. If a proportion of the disperse oil droplet phase in the oil-in-water emulsion(s) at least partially coalesces in the water continuous phase to produce a mixture comprising the coalesced oil droplet phase and residual oil-in-water emulsion, the mixture may be further transported through the same pipeline, even without removing the mixture for treatment or reformulation of the original oil-in-water emulsion(s). It has been discovered that the mixture has a viscosity less than or equal to the viscosity of the originally formulated oil-in-water emulsion in spite of the fact that the at least partially coalesced oil droplet phase has a viscosity larger than the viscosity of the originally formulated oil-in-water emulsion(s). It has also been discovered that a substantial proportion of the originally formulated oil-in-water emulsion does not invert into a water-in-oil emulsion when the oil droplets within the originally formulated oil-in-water emulsion coalesce to produce a water continuous mixture comprising the coalesced oil droplets, and residual oil-in-water emulsion which is the remaining oil-in-water emulsion from the originally formulated oil-in-water emulsion and contains oil droplets that have not coalesced.

be admixed with the produced hydrocarbon crude. Separating the oil droplets from the oil-in-water emulsion(s) may be accomplished by any suitable means, such as heating the oil-in-water emulsion(s) above the phase inversion temperature (P.I.T.), which is generally from about 180° F. to about 210° F., and/or adding deemulsifier(s). Any deemulsifier(s) added to the oil-in-water emulsion(s) and contained within the residual water product after the oil has been separated has little or no effect on the emulsifying agent(s) of this invention.

In another embodiment of the present invention, the formed oil-in-water emulsion is broken, destroyed, dissipated, or any of the like (hereinafter referred to as "breaking the oil-in-water emulsion") in order to recover the oil phase while simultaneously destroying any undesirable components resulting from degradation and/or reduction of the emulsifying agent(s) while in transit. Such undesirable components as phenols and other phenolic structure compounds may result from the emulsifying agent(s) of this 20 invention degrading or being reduced while the formed oil-in-water emulsion is being transported through the pipeline. Thus, it becomes desirable to remove these undesirable components which are generally water soluble. It becomes even more desirable to remove these undesirable components while simultaneously breaking the formed oil-in-water emulsion. In the present invention, such undesirable phenol components are removed while simultaneously breaking the formed oil-in-water emulsion through the use of potassium permanganate, preferably employed in a quantity or concentration of from about 500 ppm to about 15,000 ppm (more preferably 1000 to 2000 ppm) of potassium permanganate by weight of oil-in-water emulsion. Potassium permanganate breaks up the formed water continuous emulsion and simultaneously destroys any undesirable phenols in a single-step operation.

Potassium permanganate is a powerful oxidizing chemical which destroys phenolic compounds and other undesirable compounds containing benzene by attacking the double bonds. Potassium permanganate also reacts and/or breaks the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ repeat segments or units in the emulsifying agent(s) to break the water continuous emulsion. During the attack and/or reaction, water and manganese dioxide and carbon dioxide form, along with by-products. When potassium permanganate is utilized in removing phenol in a holding tank, the phenol is oxidized rapidly at a pH of 7.0 to 11.0, preferably 8.5 to 9.5. A retention time of from fifteen minutes to about six hours in a reactor and/or a retention time of fifteen minutes to two weeks in a tankage, is sufficient to insure complete oxidation of the phenol. The initial reaction takes place almost immediately, and almost 90% of the phenol is generally oxidized in the first ten minutes. Other suitable oxidizers for phenol treatment and breaking the water continuous emulsions are ozone (O_3), hydrogen peroxide (H_2O_2), and chlorine (Cl_2). These oxidizers are typically employed in any suitable manner (e.g. chlorination, ozonation, etc.) in quantities ranging from 500 ppm to 15,000 ppm of oxidizer by weight of oil-in-water emulsion.

A preferred procedure for treating the oil-in-water emulsion with potassium permanganate is to mix (either statically or dynamically and/or in a reactor) the water continuous emulsion with a diluted stream of potassium permanganate (i.e. a potassium permanganate-aqueous mixture having 85 wt. % to 99 wt. % of the aqueous

phase). The potassium permanganate preferentially reacts with the emulsifying agent(s) as opposed to constituents in the hydrocarbon oil/crude. After thorough mixing, the mixture is preferably discharged into a conventional vessel for a quiescent period ranging from about fifteen minutes to about two weeks. Typically, during the quiescent period, the hydrocarbon oil/crude coagulates and rises to the top while the aqueous phase settles to the bottom. The hydrocarbon oil/crude is removed off of the aqueous phase as effluent and is fed into a desalter where separation of the mixture occurs into waste water and hydrocarbon oil/crude for refining purposes. The waste water may have to be further treated with an oxidizer (e.g. dilute KMnO_4 , ozone, chlorine, etc.) and a mixer (e.g. static mixer, high shear pump, etc.) in accordance with the procedure as previously set forth for treating water continuous emulsions for phenols while simultaneously breaking the emulsion.

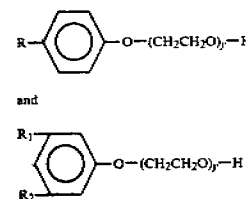
Alternatively to separating the oil droplets from the oil-in-water emulsion(s) or breaking the oil-in-water emulsions, the existing oil-in-water emulsion(s) can be used in its existing state, such as for fuel, and there would be no need to separate the oil droplets from the existing oil-in-water emulsion. Thus, in those instances where the oil-in-water emulsion(s) is to be burned as fuel, the oil-in-water emulsion(s) can be fed directly to a boiler (e.g. utility boiler, fluidized bed boiler, etc.). No separation step would have to be employed unless the BTU content of the oil-in-water emulsion(s) is too low.

The emulsifying agent(s) of this invention may be any emulsifying agent which, when combined with an appropriate amount of water, is capable of forming in the produced hydrocarbon crude an oil-in-water emulsion when the temperature of the crude-emulsifying agent mixture is from about 100° F. to about 200° F. Generally, unless a broad-based emulsifying agent is used, a mixture of at least two emulsifying agents is employed. Surface-active agents used to form oil-in-water emulsion(s) may be anionic, cationic, nonionic, amphoteric, and the like. A desired and preferred characteristic is a high degree of oil insolubility. Preferably, the surface active agents are substantially insoluble in oil. Most of the inexpensive and efficient candidates for forming crude oil-in-water emulsion(s) are either anionic or nonionic. Nonionics are presently preferred because they are generally cheaper and not affected by the salinity of the water.

The best known of all the anionic-active emulsifying agents are the soaps which are the salts of the long-chain fatty acids, derived from naturally occurring fats and oils, in which the acids are found as triglycerides. The soaps used as emulsifying agents may be obtained from natural oils, in which case they will consist of a mixture of fatty acids, the precise nature of the mixture depending on the fat or oil employed. The mixed fatty acids of tallow, coconut oil, palm oil, and the like, are those commonly employed. The acids derived from tallow, for instance, may be partially separated by filtration or by pressing into "red oil" (principally oleic acid) and the so-called "stearic acid" of commerce, which is sold as single-, double-, or triple-pressed, depending on the extent to which oleic acid is separated. Such stearic acid is actually a mixture of stearic and palmitic acids.

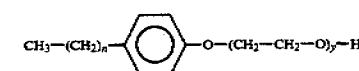
The nonionic emulsifying agents can be classified into five types, namely, ether linkage, ester linkage, amide linkage, miscellaneous linkages, and multiple linkage. Preferred nonionic emulsifying agent(s) are substan-

tially oil insoluble and are those selected from the compounds having the general formula:



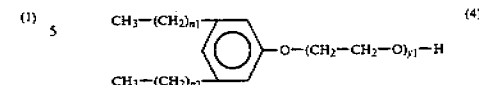
where each of R, R₁ and R₂ is any hydrocarbon group, preferably an alkyl radical containing from about 8 to about 21 carbon atoms, and each of y and y₁ is an integer that represents the average number of ethylene oxide units or segments in the emulsifying agent(s), which is the mean of a normal Gaussian distribution curve. Preferably, each of y and y₁ ranges from about 4 to about 100, more preferably from about 30 to about 100. Most preferably, each of R, R₁ and R₂ is C₈H₁₇, and each of y and y₁ is 40 or 100. When the oil-in-water emulsion(s) of this invention are formulated with the nonionic emulsifying agent(s) represented by the general formula (1) and/or the general formula (2), the static shearing and static mixing device 108 is preferably employed without being preceded or followed by any dynamic shearing and mixing device, because it has been discovered that the longevity quality of the formulated oil-in-water emulsion(s) is affected if produced through the use of a dynamic shearing and/or mixing device. However, even if nonionic emulsifying agent(s) represented by the general formula (1) and/or the general formula (2) is employed along with dynamic shearing and/or dynamic mixing, and the formulated oil-in-water emulsion(s) fails and/or breakdown while being transported through a pipeline, it has been discovered that the viscosity of the failed and/or breakdown mixture, which comprises coalesced and separated oil droplets in the water continuous phase and residual oil-in-water emulsion, is less than or equal to the original formulated oil-in-water emulsion(s). It has been discovered that this is true even though the viscosity of coalesced and separated oil droplets is more than the original formulated oil-in-water emulsion(s). Thus, the failed and/or breakdown mixture may be continually pumped through the pipeline without any concerns for non-effective pipeline-viscosity.

Other preferred nonionic emulsifying agent(s), especially when the produced hydrocarbon crude is Athabasca bitumen, are those selected from the compounds which are substantially oil insoluble and have the general formula:



where n is from about 7 to about 20, preferably 11, and y is an integer that represents the average number of ethylene oxide units or segments in the emulsifying agent(s), which is the means of a normal Gaussian distribution curve and is from about 101 to about 250, prefer-

ably from about 120 to about 180, more preferably about 150; and



wherein n₁ is from about 7 to about 18, preferably about 8, n₂ is from about 7 to about 18, preferably about 8, and y₁ is an integer that represents the average number of ethylene oxide units or segments in the emulsifying agent(s), which is the mean of a normal Gaussian distribution curve and is from about 101 to about 250, preferably from about 120 to 180, more preferably about 150.

Preferably, the nonionic emulsifying agent(s) of this invention is a combination of the compounds having the general formula (3) and the compounds having general formula (4), with the compounds having the general formula (4) being at least 40% by weight of the combination. More preferably, the compounds having general formula (4) are from about 50% by wt. to about 85% by wt. of the combination.

The most prominent members of the class of nonionic emulsifying agent(s) represented by the foregoing general formulas (1), (2), (3) and (4) are those compounds formed by the reaction of a hydrophobic hydroxyl-containing compound, e.g., an alcohol or phenol, with ethylene oxide. The ethylene oxide groups, for example, may be added to any desired extent.

The emulsifying composition(s) of this invention can comprise emulsifying agent(s) represented by the general formula (1) and/or the general formula (2) in combination with the emulsifying agent(s) represented by the general formula (3) and/or the general formula (4). Typically, when such combination or combinations are employed, the amount or quantity of emulsifying agent(s) represented by the general formula (3) and/or the general formula (4) would comprise from about 20% by wt. to about 80% by wt. of the total amount or quantity of the emulsifying agent(s) employed within the emulsifying composition(s).

It has been discovered that when the oil-in-water emulsion(s) of this invention are produced or formulated with the nonionic emulsifying agent(s) represented by the general formula (3) and/or the general formula (4), any form or means of agitation may be utilized for such production or formulation. Any dynamic shearer or mixer may be utilized, as well as the preferred static shearing and static mixing device 108.

Should a portion of the oil droplets in the oil-in-water emulsion(s) formulated with the nonionic emulsifying agent(s) represented by any of the general formulas (1)-(4), either taken singly or in combination, partially coalesce for any reason to form partially coalesced oil, the mixture comprising the oil-in-water emulsion including the partially coalesced oil may be continually transported or pumped through a pipeline for the same reasons that have been previously stated. To reiterate and to be more specific, the viscosity of the oil-in-water emulsion containing partially coalesced oil has a viscosity lower than or equal to the original oil-in-water emulsion(s) in spite of the fact that the viscosity of the partially coalesced oil droplets is larger than the viscosity of the originally formulated oil-in-water emulsion(s). Thus, the failed and/or breakdown mixture may even have a viscosity that makes it more favorable for pipe-